

51

Int. Cl.:

A 23 b

By Express Mail  
No. EV 528957064 US

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 53 c, 3/02

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1492 711

Aktenzeichen: P 14 92 711.8 (U 11212)

Anmeldetag: 19. November 1964

Offenlegungstag: 19. Juni 1969

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum: 20. November 1963 24. April 1964

33

Land: Großbritannien

31

Aktenzeichen: 45873 17051

54

Bezeichnung: Hülle für ein Nahrungsmittel

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Unilever N. V., Rotterdam (Niederlande)

Vertreter: van der Werth, Dr.-Ing. Albert; Lederer, Dr. Franz; Patentanwälte,  
2000 Hamburg und 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Bradshaw, Noel James, Sharnbrook;  
Schram, Cornelius John, Pavenham; Courts, Albert,  
Bedford; Bedfordshire (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 21. 5. 1968

ORIGINAL INSPECTED

6. 69 909 825/1251

5/90

PATENTANWÄLTE

DR. ING. A. VAN DER WERTH

21 HAMBURG-HARBURG

WILSTORFER STR. 32 - TEL. (0411) 70861

DR. FRANZ LEDERER

8 MÜNCHEN 8

LUCILE-GRAHN-STR. 22 - TEL. (0811) 440846

Dr. Expl.

München, den 19. November 1964  
L/P

UNILEVER N.V., Museumpark 1, Rotterdam, Holland 1492711

Hülle für ein Nahrungsmittel

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Hüllen und insbesondere auf künstliche, verzehrbare Hüllen für Nahrungsmittel.

Wursthaut ist ein Beispiel für eine verzehrbare Nahrungsmittelhülle und wird herkömmlicher Weise aus tierischen Därmen hergestellt (sog. natürliche Häute). In der Praxis leiden natürliche Häute unter einer Anzahl von Nachteilen: Sie benötigen z.B. sorgfältige Reinigung und Vorbehandlung, sie sind in ihrem Durchmesser nicht gleichförmig, stehen nicht in ausreichender Menge zur Verfügung und sind ziemlich teuer.

Künstliche, verzehrbare Wursthäute, d.h. Häute, die nicht aus Naturdarm erhalten sind, sind bereits hergestellt worden. Es stellte sich jedoch als schwierig heraus, eine Hülle mit einem geeigneten Schrumpfungsgrad beim Kochen, z.B. beim Braten oder Sieden, herzustellen. Beim Kochen unterliegt das Wurstfleisch einer Volumenverminderung um etwa 15 %, und es wird angestrebt, daß die Wursthaut in genügendem Maße zusammenschrumpft, damit sie in Berührung mit dem Wurstfleisch bleibt; andererseits soll die Schrumpfung nicht so groß sein, daß die Haut reißt und das Fleisch freilegt.

909825/1251

-2-

Es wurde nunmehr gefunden, daß eine verbesserte Hülle hergestellt werden kann, bestehend im wesentlichen aus einem verzehrbaren Faserprotein und einem verzehrbaren Polysaccharid, welches letztere im freien Zustand ionische Gruppen aufweist.

Das Faserprotein ist in der Hülle am besten in Form von Fasern einer Durchschnittslänge von 5 - 25 mm anwesend. Vorzugsweise besitzen die Fasern eine Länge von 10 - 22 mm. Der Durchmesser einer einzelnen Faser ist vorzugsweise nicht größer als 0,1 mm.

Ein besonders geeignetes Protein für die erfindungsgemäße Verwendung ist Kollagen.

Die ionischen Gruppen des freien Polysaccharides sind normalerweise Carboxylgruppen und das Polysaccharid ist vorzugsweise ein solches, welches mit dem Faserprotein chemisch reagiert. Beispiele für geeignete Polysaccharide sind die Salze von Alginsäure und Pektinsäure. Besonders geeignet ist ein Salz der Alginsäure, welches durch ein geeignetes Fällungsmittel ausgefällt werden kann. Das Polysaccharid kann vor seiner Zugabe zu dem Protein einer Behandlung unterworfen werden, um die Anzahl seiner reaktionsfähigen (ionischen) Gruppen zu erhöhen.

Das Mengenverhältnis zwischen dem Faserprotein und dem Polysaccharid in der Hülle liegt vorzugsweise innerhalb des Bereiches von 90:10 bis 40:60. Ein besonders geeignetes Protein:Polysaccharid-Verhältnis ist von 70:30 bis 50:50, wobei alle diese Verhältniszahlen auf Trockengewichtsbasis ausgedrückt sind.

Die Hülle wird erhalten durch Zusammenmischen einer wässrigen Aufschlämmung des Proteins und einer Lösung oder Suspension des Kohlenhydrats, Extrudieren der so erhaltenen Mischung in die gewünschte Form und dann Abbindung oder Aushärtung der Mischung auf irgendeine Weise, vorzugsweise durch

Verwendung eines Ausfällungsmittels für das Polysaccharid, so daß die Form der Hülle beibehalten wird.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hüllen ist wie folgt: Eine Kollagenquelle wird gewaschen und gebleicht und dann zerkleinert und vermahlen zu einer Paste, in welcher die Fasern in dem gewünschten Ausmaß dispergiert sind. Während dieses Verfahrens ist es ratsam, die Temperatur des Kollagens unterhalb 40°C, vorzugsweise unterhalb 25°C zu halten, um eine Denaturierung möglichst niedrig zu halten. Das gemahlene Kollagen wird dann dispergiert in einer Lösung von Natriumalginat und homogenisiert, um die Kollagenbündel auf die erforderlichen Dimensionen zu scheren. Diese Verfahrensweise begünstigt auch eine chemische Reaktion zwischen dem Kollagen und dem Alginat. Die Kollagen-Alginat-Mischung wird dann extrudiert durch eine geeignete, ringförmige Düse in eine Aushärtungslösung. Eine besonders geeignete Aushärtungslösung enthält 2- oder 3-wertige Metallionen, die in der Lage sind, eine Ausfällung des Alginats als unlösliches Salz zu bewirken. Das bevorzugte Ausfällungsmittel ist eine Lösung von Calciumchlorid. Die so gebildete Hülle wird dann mit Luft aufgeblasen, um die weitere Verarbeitung zu erleichtern, und nach Waschung zur Entfernung überschüssiger Ausfällungslösung wird die Hülle getrocknet auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 10 - 50%.

Am besten wird das Faserprotein aufgequollen, vorzugsweise vor Vermischung mit dem Polysaccharid. Unter Aufquellung wird verstanden, daß der Durchmesser der Proteinfaser erhöht wird. Geeignete Quellungsmittel sind organische Säuren, z.B. Zitronensäure oder Milchsäure. Die Quellung wird normalerweise durchgeführt bei einer Temperatur unterhalb der Schrumpftemperatur des Faserproteins und vorzugsweise unterhalb 25°C. Die Dauer der Quellungsbehandlung schwankt in Abhängigkeit von den angewandten Bedingungen, liegt jedoch normalerweise zwischen einer halben und 24 Stunden.

Säurequellung wird durchgeführt vor Zumischung des Polysaccharides. Nach Behandlung mit einem sauren Quellungsmittel wird die Proteinsuspension vorzugsweise wieder gemahlen, z.B. in einer Kolloidmühle in dem sauer gequollenen Zustand. Vor Vermischung mit dem Polysaccharid wird vorzugsweise der pH-Wert eingestellt, um den Quellungsgrad des Proteins herabzusetzen.

Alkalische Quellung des Proteins kann entweder vor oder nach der Zumischung des Polysaccharides bewirkt werden. Nach der alkalischen Quellung kann das Protein wieder gemahlen werden und der pH-Wert eingestellt werden, um dadurch den Quellungsgrad des Proteins herabzusetzen, oder das Protein kann mit dem Polysaccharid vermischt werden, während es sich noch in dem alkalisch gequollenen Zustand befindet. Wenn die Quellung des Proteins bewirkt wird nach Zumischung des Polysaccharides, ist das Quellungsmittel, welches für die Quellung verwendet wird, ein alkalisches, z.B. Natriumhydroxyd. Alkalische Quellungsmittel haben einen ziemlich anderen Einfluß auf das Protein als saure Mittel; der Abbau der Schalen um die Faserbündel ist anders und das sich ergebende Produkt hat ein mehr durchscheinendes Aussehen.

Wenn die Quellung nach Vermischung des Proteins mit dem Polysaccharid durchgeführt wird, kann die Mischung einer Zerkleinerung unterworfen werden nach der Quellung und vor dem Extrudieren.

Es hat sich herausgestellt, daß die Quellbehandlung nützlich ist für die Herstellung einer homogenen Mischung für die Extrudierung und auch die Herstellung von Proteinfasern geeigneter Dimensionen unterstützt, insbesondere wenn die Proteinsuspension nach der Quellung einer weiteren Zerkleinerung unterworfen wird.

Obgleich die Erfindung insbesondere Hüllen wie Nahrungsmittelhüllen betrifft, wird angenommen, daß Zusammensetzungen aus Faserprotein und Polysaccharid, wie sie vorstehend be-

909825/1251

schrieben wurden, neu sind, und die Erfindung umfaßt daher alle solche Zusammensetzungen.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

Zuggerichtete, gekalkte Gerbereispaltstücke aus Viehhaut wurden gründlich gewaschen mit Natriumhypochloritlösung (0,02%) und 2 kg des gewaschenen Materials (12% Feststoffgehalt) wurden zu einer kollagenen Paste vermahlen, indem das Material einmal durch einen Hochgeschwindigkeitszerkleinerer und drei Mal durch eine Kolloidmühle, welche auf zunehmend feineren Abstand eingestellt war, wobei der letzte Abstand 0,05 mm betrug, geschickt wurde. Das Kollagen wurde während der Vermahlung kühl gehalten. Die Kollagenpaste, die so erhalten wurde, wurde dann mit 6 kg einer 4%igen wässrigen Natriumalginatlösung zunächst in einem Lang-Desintegrator während 5 Minuten und dann in einer Kolloidmühle vermischt. Die Mischung wurde während 10 Minuten bei 70 mm Quecksilberdruck entlüftet und vertikal aufwärts extrudiert mit einer Geschwindigkeit von 400 g je Minute durch einen Ring von 25 mm Durchmesser und 0,6 mm Weite.

Die Hülle wurde ausgehärtet mittels eines Bades aus einer 12%igen wässrigen Calciumchloridlösung, welche die Hülle innen und außen umspülte. Nach dem Passieren der Aushärtungslösung wurde die Hülle aufgeblasen auf einen Durchmesser von 30 mm unter Verwendung von Luft mit einem Druck von 32 g/cm<sup>2</sup>.

Ein konstanter Spiegel der Calciumchloridlösung wurde in dem Aushärtungsbad aufrechterhalten durch Ersatz der mit der Hülle abgeführten Lösung. Die aufgeblasene Hülle wurde von der Düse durch ein Transportband abgezogen und mit Wasser durch Sprühungen von oben gewaschen.

Längen der Hülle wurden in einer offenen Spirale um eine Spule von 27 cm Durchmesser gewickelt, aufgeblasen und während 15 Minuten in einem Luftstrom einer Temperatur von 40°C und einer Geschwindigkeit von 200 - 300 m/Minute getrocknet. Die Hülle wurde dann zur Konditionierung in eine Feuchtigkeitskammer überführt, die bei 85% relativer Luftfeuchtigkeit bei 20°C gehalten wurde. Nach etwa 4 Stunden erreichte die Hülle ein Feuchtigkeitsgleichgewicht bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 30 - 35%, wurde aufgespult und war fertig zur Füllung mit Wurstfleisch.

### Beispiel 2

Gerbereispaltstücke aus Viehhäuten wurden gewaschen und zu einer kollagenen Paste zerkleinert, wie in Beispiel 1 beschrieben. Nach Passieren der Kolloidmühle wurde die kollagene Paste auf etwa 3% Feststoffgehalt mit Zitronensäurelösung verdünnt unter Erzielung einer Paste mit einem pH-Wert von 3,5. Die Zitronensäurebehandlung wurde bei 21°C durchgeführt und dauerte 18 Stunden. Die so erhaltene, durchscheinende Paste wurde dann wieder in die Kolloidmühle gebracht und dort einer weiteren Zerkleinerung unterworfen.

Der pH-Wert der Paste wurde dann auf 9,0 eingestellt, das Kollagen wurde konzentriert und gewaschen in einer Zentrifuge auf etwa 11% Feststoffgehalt. Die so erhaltene, alkalische Paste wurde auf 4% Feststoffgehalt verdünnt und mit einem gleichen Volumen einer neutralen 4%igen Natriumalginatlösung vermischt. Die Mischung wurde entlüftet, extrudiert und gewaschen, wie zuvor beschrieben.

### Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß das zur Anwendung kommende Quellungsmittel eine verdünnte Natriumhydroxydlösung war, welche der kollagenen Paste in einer Menge zugegeben wurde, die ausreichte, um den gesamten Feststoffgehalt der Paste auf etwa 2,5% herabzu-

setzen und ihren pH-Wert auf 10,5 zu erhöhen. Die Quellung wurde wiederum durchgeführt bei 10°C während 18 Stunden. Die so erhaltene Paste wurde dann wieder durch eine Kolloidmühle geschickt, gewaschen, auf pH 9,0 eingestellt und auf einen Feststoffgehalt von 11% konzentriert vor Zumischung der Natriumalginatlösung und der Extrudierung wie oben beschrieben.

Die so erhaltene, trockene Hülle war durchscheinender als die, die gemäß Beispiel 2 erhalten worden war.

#### Beispiel 4

Gerbereispaltstücke aus Viehhäuten wurden gewaschen, zu einer kollagenen Paste zerkleinert und in alkalischer Lösung bei einem pH-Wert von 12 aufgequollen, nach der Quellung wurde die Paste jedoch vermischt mit einem gleichen Volumen 3%iger Natriumalginatlösung mit einem pH-Wert von 7 und in einer Kolloidmühle vermahlen. Nach der Vermahlung wurde die Mischung entlüftet und in eine 12%ige Calciumchloridlösung (die leicht mit Salzsäure angesäuert worden war) extrudiert. Die Hülle wurde gewaschen und getrocknet, wie oben beschrieben.

#### Beispiel 5

Gerbereispaltstücke aus Viehhäuten wurden gewaschen und zu einer kollagenen Paste zerkleinert, wie in Beispiel 1 beschrieben.

909825/1251  
Nach Passieren der Kolloidmühle wurde die kollagene Paste auf einen Feststoffgehalt von 3% mittels einer Natriumhydroxydlösung verdünnt und die so erhaltene, alkalische Paste wurde mit einem gleichen Volumen einer 3%igen Natriumalginatlösung vermischt. Die Kollagen-Alginat-Mischung besaß einen pH-Wert von 11 und wurde bei 10°C während 18 Stunden gehalten, um eine Quellung des Kollagens zu bewirken. Die Mischung wurde dann vermahlen, entlüftet und in eine 12%ige Calciumchloridlösung extrudiert, und die so gebildete Hülle wurde gewaschen und getrocknet, wie in Beispiel 1 beschrieben.



P a t e n t a n s p r ü c h e

/für ein Nahrungsmittel

- 1.) Hülle, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus einem verzehrbaren Faserprotein und einem verzehrbaren Polysaccharid, welches im freien Zustand ionische Gruppen besitzt, besteht.
- 2.) Hülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Faserprotein in Form von Fasern mit einer durchschnittlichen Länge von 5 - 25, vorzugsweise 10 - 22 mm vorliegt.
- 3.) Hülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Protein Kollagen ist.
- 4.) Hülle gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid im freien Zustand Carboxylgruppen besitzt.
- 5.) Hülle gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid ein Salz der Algin-säure oder Pektinsäure ist.
- 6.) Hülle gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Faserprotein zu Polysaccharid innerhalb des Bereiches von 90:10 bis 40:60, vorzugsweise von 70:30 bis 50:50 liegt.
- 7.) Hülle gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Wursthaut ist.
- 8.) Verfahren zur Herstellung einer Hülle gemäß einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Faserprotein mit einem verzehrbaren Polysaccharid, welches ionische Gruppen in seinem Molekül aufweist, vermischt wird und das Polysaccharid als unlösliches Derivat ausgefällt wird.

- 9.) Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Protein durch Behandlung mit einer organischen Säure vor Zumischung des Polysaccharides gequollen wird.
- 10.) Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Faserprotein durch Behandlung mit einem alkalischen Mittel vor der Ausfällung des Polysaccharides gequollen wird.
- 11.) Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Zitronensäure, Weinsäure oder Milchsäure ist.
- 12.) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus Protein und Polysaccharid extrudiert wird in ein Fällbad, um die Ausfällung des unlöslichen Derivates des Polysaccharides zu bewirken.

909825/1251